

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

EP03/14193

10/539613



RECEIVED	
27 FEB 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 40 251.9

Anmeldetag: 29. August 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Schwefel-
verbindungen aus kohlenwasserstoff-
haltigen Gasen

IPC: B 01 D, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man kupfer- und molybdänhaltige Katalysatoren gemeinsam bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.
2. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 0 bis 80°C und einem Druck von 0,8 bis 4,5 bar arbeitet.
3. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen kupfer- und einen molybdänhaltigen Katalysatoren, in Reihe geschaltet, einsetzt.
4. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Reihenfolge, kupfer- vor molybdänhaltigen Katalysator, geschaltet, einsetzt.
5. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen aus kupfer- und molybdänhaltigen Katalysatoren einsetzt.
6. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff.
7. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle.
8. Gemeinsamer Einsatz von kupfer- und molybdänhaltige Katalysatoren nach einem der Ansprüche 6 oder 7 für die Anwendung in einem Brennstoffzellensystem.
9. Gemeinsame Verwendung von kupfer- und molybdänhaltigen Katalysatoren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen.

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen an kupfer- und molybdänhaltigen Katalysatoren.

10

Kohlenwasserstoffhaltige Gase - wie z.B. Erdgas - enthalten in der Regel Schwefelverbindungen oder müssen aus Sicherheitsgründen mit übelriechenden Schwefelverbindungen versetzt werden. Großtechnisch wird Erdgas z.B. hydrierend entschwefelt. Dies ist jedoch nicht für jede Anwendung möglich bzw. sinnvoll.

15

Aus der US-A-2002/0159939 ist ein zweistufiges Katalysatorbett bestehend aus einem X-Zeolith zur Entfernung von Odorierungsmitteln und anschließend einem Nickelbasierten Katalysator zur Entfernung von schwefelhaltigen Komponenten aus Erdgas für den Betrieb in Brennstoffzellen bekannt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass COS nicht direkt sondern erst nach vorheriger Hydrolyse zu H_2S entfernt werden kann.

20

Aus BWK 54 (2002) Nr. 9 Seiten 62 bis 68 ist bekannt, dass bislang eine einfache Lösung für die Entfernung sämtlicher Schwefelkomponenten aus Erdgas, die für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich störend sind, fehlt.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen und insbesondere den Einsatz von mit Schwefelverbindungen verunreinigten kohlenwasserstoffhaltigen Gasen für Brennstoffzellen zu ermöglichen.

30

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen kupferhaltigen und einen molybdänhaltigen Katalysator bei Temperaturen von (-50) bis $150^{\circ}C$ und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

35

Das Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

40

Das durch Schwefelverbindungen verunreinigte, kohlenwasserstoffhaltige Gas kann bei einer Temperatur von (-50) bis $+150^{\circ}C$, bevorzugt (-20) bis $80^{\circ}C$, besonders bevorzugt 0 bis $80^{\circ}C$, insbesondere 15 bis $40^{\circ}C$, ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 4,5 bar,

besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar, insbesondere bei Normaldruck über mindestens einen kupferhaltigen und einen molybdänhaltigen Katalysator geleitet werden. Der kupferhaltige und der molybdänhaltige Katalysator können getrennt in beliebiger Reihenfolge oder gemischt, bevorzugt homogen gemischt oder besonders bevorzugt in der Reihenfolge kupferhaltiger vor molybdänhaltiger Katalysator geschaltet, eingesetzt werden. Mischungen sind in der Regel die einfachste Variante der Erfindung und können bevorzugt im Kleineinsatz Verwendung finden (z.B. bei kleinen Brennstoffzellen). In allen anderen Fällen ist in der Regel die Trennung der Katalysatoren in der Reihenfolge kupferhaltiger vor molybdänhaltiger Katalysator vorteilhaft. Weitere Katalysatoren, wie sie beispielsweise aus der EP-A-1 121 977 bekannt sind, können nachgeschaltet werden.

Als mit Schwefelverbindungen verunreinigte kohlenwasserstoffhaltige Gase eignen sich beispielsweise Erdgas, Stadtgas, Biogas und Flüssiggas (LPG), bevorzugt Erdgas und Stadtgas, besonders bevorzugt Erdgas.

Die verunreinigenden Schwefelverbindungen sind in der Regel COS, H₂S, CS₂ sowie Mercaptane und Disulfide und aus sicherheitstechnischen Gründen kommerziell zugesetzte übelriechende Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen, Ethylmercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan oder deren Gemische.

Als kupferhaltige Katalysatoren eignen sich solche Katalysatoren, die 10 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA, und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, wie Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Nickel, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Kupfer kann in diesen "kupferhaltigen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 oder +2 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder elementar oder deren Gemische, besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +2, eingesetzt werden.

Als molybdänhaltige Katalysatoren eignen sich solche Katalysatoren, die 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% Molybdänoxid und 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 97 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA,

und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, wie z.B. die Oxide von Magnesium, Calcium, Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Titan, Zirkon, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Molybdän kann in diesen "molybdänhaltigen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 bis +6 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder +6 oder deren Gemische, eingesetzt werden.

Die kupferhaltigen bzw. molybdänhaltigen Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise durch Fällung, Tränkung, Mischen, Verkneten, Sintern, Sprühen, Sprühtrocknen, Ionenaustausch oder stromlose Abscheidung, bevorzugt durch Fällung, Tränkung, Mischen, Sintern oder Sprühtrocknen, besonders bevorzugt durch Fällung oder Tränkung, insbesondere durch Tränkung.

Die durch Fällung in der Regel erhaltenen Pulver kupferhaltiger bzw. molybdänhaltiger Katalysatoren können nach der Fällung und die durch Tränkung hergestellten molybdänhaltigen Katalysatoren können vor oder nach der Tränkung, ggf. mit Porenbildnern, wie Cellulose, Glycerin, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Melamin, Kohlefasern oder deren Gemische, versetzt und mit üblichen Hilfsmitteln, wie Bindemitteln, beispielsweise Ameisensäure, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polykieselsäure oder deren Gemische und ggf. Schmiermitteln wie Graphit, Stearinsäure, Molybdänsulfid oder deren Gemische tablettiert, versträngt oder in jede beliebige Form gebracht und ggf. anschließend zu Splitt verarbeitet werden.

Das Kupfer in den kupferhaltigen Katalysatoren kann vor oder nach der Formgebung bei Temperaturen von 150 bis 250°C, das Molybdän in den molybdänhaltigen Katalysatoren kann vor oder nach der Formgebung bei Temperaturen von 250 bis 750°C, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Distickstoffmonoxid oder deren Gemische, oder allgemein in reduzierender Gasatmosphäre teilweise oder vollständig zu metallischem Kupfer bzw. Molybdän reduziert werden.

Im Zusammenhang mit einem Brennstoffzellensystem kann das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel vorgeschaltet werden, d.h. dass nach der erfindungsgemäßen Reinigung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases, dieses zur Gewinnung von Wasserstoff verwendet werden kann, das die Brennstoffzelle speist. Dabei eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für alle bekannten Typen von Brennstoffzellen wie

Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEM), Phosphorsauren Brennstoffzellen (PAFC), Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).

- 5 Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle kann es vorteilhaft sein, den verbrauchten Katalysator nicht direkt im System zu regenerieren, sondern auszutauschen und nach dem Ausbau gesondert zu regenerieren. Dies gilt insbesondere für Brennstoffzellen mit geringer Leistung.
- 10 Bei Brennstoffzellen größerer Leistungseinheiten kann es hingegen sinnvoll sein, den Katalysator zu regenerieren bzw. zumindest teilweise zu regenerieren. Hierzu können die bekannten Verfahren wie z.B. thermische Desorption bei Temperaturen $>200^{\circ}\text{C}$ oder Regeneration mittels Reduktion/Reoxidation des Katalysators ebenfalls bei höheren Temperaturen angewandt werden.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich bevorzugt für die Anwendung im stationären Bereich, beispielsweise bei Brennstoffzellensystemen für die simultane Erzeugung von Strom und Wärme (wie Blockheizkraftwerke). Ebenso kann das Verfahren jedoch auch zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen für Brennstoffzellen in
- 20 Pkw, Lkw, Bussen oder Lokomotiven eingesetzt werden. Es ist dabei gleichgültig, ob die Brennstoffzellen lediglich zur Bordstromerzeugung oder für den Antrieb eingesetzt werden.

Beispiele

- 25 Herstellung der kupferhaltigen Katalysatoren

Katalysator 1

- 30 Herstellung eines Cu-Zn-Al-Katalysators der Zusammensetzung 52,5 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al_2O_3

- 35 Eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 420 g Kupfer- (II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 240 g Zinkoxid und einer salpetersauren Lösung von 140 g Aluminiumnitrat-nonahydrat wurde mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser in eine auf 50°C gehaltene Wasservorlage bei einem pH-Wert von ca. 6 gefällt und 3 h nachgerührt. Die Fällung wurde abgetrennt, mit Wasser Natrium- und Nitrationen ausgewaschen, bei 120°C getrocknet und 1 h bei 400°C calzinert. Man erhielt 272 g des Mischoxides, das unter Zusatz von 1 Gew.-% Grafit zu Tabletten mit 20 mm verdichtet, mechanisch durch ein Sieb $< 1,6\text{ mm}$

gedrückt, erneut mit 2 Gew.-% Grafit versetzt und zu Tabletten der Dimension 5 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) verpresst wurde.

Die Seitendruckfestigkeit der Tabletten betrug 66 N.

5

Katalysator 2

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Katalysators der Zusammensetzung 40 Gew.-% CuO; 40 Gew.-% ZnO und 20 Gew.-% Al₂O₃

- 10 Analog Katalysator 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 120 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 120 g Zinkoxid und 60g dispergiertem Aluminiumoxid (Pural® SFC der Firma SASOL) mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einem pH-Wert von ca. 6,5 gefällt und aufgearbeitet. Die Calzinierung erfolgte 2 h bei 300°C. Man erhielt 235 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 71 N verarbeitet wurde.

15

Katalysator 3

- 20 Herstellung eines Cu-Zn-Al-Zr-Katalysators der Zusammensetzung 50 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al₂O₃ und 2,5 Gew.-% ZrO₂

- 25 Analog Katalysator 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 150 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 90 g Zinkoxid, einer salpetersauren Lösung von 386,3 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat und einer salpetersauren Lösung von 7,5 g Zirconcarbonat, die mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von ca. 2,5 eingestellt wurde, mit einer Mischung aus 2 molarer Natronlauge und 0,3 molarer Natriumcarbonatlösung bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 8 gefällt, 2 h auf 50°C gehalten und aufgearbeitet. Die Calzinierung erfolgte 4 h bei 600°C. Man erhielt 300 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 101 N verarbeitet wurde.

25

30

Katalysator 4

Herstellung eines Tränkkatalysators der Zusammensetzung: 14,6 Gew.-% CuO, 7,4 Gew.-% ZnO und 78 Gew.-% Al₂O₃

35

- 40 1,77 kg Aluminiumoxid-Stränge mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Wasseraufnahme von 0,557 ml/g wurden aus überstehender wässriger Lösung aus 343 g Kupfernitratl/Liter und 156 g Zinknitrat/Liter getränkt, bei 120°C getrocknet und 3 h bei 520°C calzinieren. Der Tränkvorgang inklusive Trocknung und Calzinierung wurde wiederholt.

40

Man erhielt 2100 g des Tränkkatalystors mit einem Litergewicht von 844 g/Liter, einer Wasseraufnahme von 0,44 ml/g und einer Schnitthärte von 266 N.

5 Herstellung der molybdänhaltigen Katalysatoren

Katalysator 5

Zusammensetzung 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO₃ und 91,5 Gew.-% Al₂O₃

- 10 1981 g Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL) und 140 g Ammoniumhepta-
molybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4 H₂O) wurden trocken gemischt, mit einer Lösung aus
69 ml Ameisensäure (85 %) in 458 ml Wasser und anschließend mit weiteren 500 ml
Wasser versetzt und geknetet. Die entstandene plastische Masse wurde bei einem
Vordruck von 260 bar zu Strängen mit Länge von 3 bis 8 mm und einem Durchmesser
15 von 1,5 mm extrudiert, 7 h bei 120°C getrocknet und anschließend 3 h bei 550°C
calcinert. Die erhaltenen Stränge wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 102 g
einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitrat-Lösung in 420 ml Wasser behandelt, erneut 7 h bei
120°C getrocknet und 3 h bei 550°C calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein
Litergewicht von 736 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,5 N, eine BET-Oberfläche von
20 250 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,4 Gew.-% und eine Zusammensetzung
von 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO₃ und 91,5 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 6

Zusammensetzung 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO₃ und 73,5 Gew.-% Al₂O₃

25

Analog Katalysator 5 wurden 1641 g Aluminiumoxid, 455,1 g Ammoniumhepta-
molybdat, 57 ml Ameisensäure (85 %) in 379 ml Wasser und zusätzlich 440 ml Wasser
umgesetzt, extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen
einer Mischung aus 356 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 121 ml Wasser
30 mit einer Zwei-Phasen-Düse und Stickstoff als Verdüsungsgas auf einem drehenden,
auf 160°C beheizten Teller behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene
Katalysator hatte ein Litergewicht von 915 g/Liter, eine Schnitthärte von 14,7 N, eine
BET-Oberfläche von 241 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,7 Gew.-% und eine
Zusammensetzung von 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO₃ und 73,5 Gew.-% Al₂O₃.

35

Katalysator 7

Zusammensetzung 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃

- 40 Analog Katalysator 5 wurden 915 g eines 8h bei 975°C calcinierten Aluminiumoxids
(Firma SASOL) in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm durch Auf-

5 sprühen einer Mischung aus 207 g Ammoniumheptamolybdat in 745 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Kugeln durch Aufsprühen einer Mischung aus 191 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 304 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 977 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 109 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO₃ und 82 Gew.-% Al₂O₃.

Katalysator 8

10 Zusammensetzung 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃

15 Analog Katalysator 6 wurden 1581 g Aluminiumoxid (PURALOX® SCCa 5/150 der Firma SASOL), 353 g Ammoniumheptamolybdat, 55 ml Ameisensäure (85 %) in 365 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 200 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 233 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 448 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Die erhaltenen Stränge hatten ein Litergewicht von 705 g/Liter, eine Schnitthärte von 2,65 N, eine BET-Oberfläche von 167 m²/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 20 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO₃ und 82,7 Gew.-% Al₂O₃. Der Herstellweg wird 6 x wiederholt.

25 7420 g dieser Stränge wurden zu Splitt von 0,3 - 0,7 mm zermahlen, mit 222,6 g Graphit gemischt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Höhe von 2,5 mm verformt. Die Tabletten hatten eine Seitendruckfestigkeit von 40 N, ein Rüttelgewicht von 906 g/l, eine Oberfläche von 236 m²/g und einen Glühverlust (bei 900°C) von 5,8 Gew.-%.

Beispiele zur Anwendung der Katalysatoren

30

Reaktionsaufbau und Detektion

35 Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 30 mm wurde jeweils mit insgesamt 280 ml von zwei der zuvor beschriebenen Katalysatoren befüllt und im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organische Kohlenstoffverbindungen besitzt der GC einen Flamm-Ionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion einen Flamm-Photometrischen-Detektor.

Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente(n), wurde der Katalysator ausgebaut und der Gehalt an Schwefel mittels Standardverfahren bestimmt (z.B. nach Ehrenberger: „Quantitative Organische Elementaranalyse“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff).

5

Anwendungsbeispiele

Anwendungsbeispiel 1

Homogene Mischung gleicher Volumenteile von Kupfer- und Molybdänkatalysator

10

Es wurden eine homogene Mischungen gleicher Volumenteile von einem Kupferkatalysator und einem Molybdänkatalysator eingesetzt. Dem Erdgas der folgenden Zusammensetzung:

15	Stickstoff	9,27 %
	Kohlendioxid	1,64 %
	Methan	84,5 %
	Ethan	3,46 %
	Propan	0,579 %
20	sonstige C ₄ -C ₈ KWs	ca. 12.000 Vol.-ppm

wurden 20 Vol.-ppm H₂S, 17 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. In allen Versuchen brach zuerst Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in

25 Tabelle A wiedergegeben:

Tabelle A

Mischung	Durchbruchszeit für THT [h]
Katalysator 1 + Katalysator 5	152
Katalysator 2 + Katalysator 6	167
Katalysator 3 + Katalysator 5	130
Katalysator 3 + Katalysator 6	122
Katalysator 3 + Katalysator 7	124
Katalysator 3 + Katalysator 8	106
Katalysator 4 + Katalysator 8	169

30

Anwendungsbeispiel 2

Zwei getrennte Schüttungen: Kupferkatalysator vor Molybdänkatalysator

- 5 Es wurden Schüttungen aus je einem Kupfer- und einem Molybdänkatalysator eingesetzt, wobei von beiden Katalysatoren die gleichen Volumina zum Einsatz kommen. Am Beginn der Schüttung (Reaktoreingang) befand sich der Kupferkatalysator; am Ende des Reaktors der Molybdänkatalysator. Dem Erdgas wurden 20 Vol.-ppm H_2S , 5 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog Anwendungsbeispiel 1. In allen Versuchen brach zuerst
- 10 Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in Tabelle B wiedergegeben:

Tabelle B

Schüttung	Durchbruchszeit für THT [h]
Katalysator 1 + Katalysator 5	183
Katalysator 2 + Katalysator 6	320
Katalysator 3 + Katalysator 5	180
Katalysator 3 + Katalysator 6	325
Katalysator 3 + Katalysator 7	268
Katalysator 3 + Katalysator 8	274
Katalysator 4 + Katalysator 8	246

15

Anwendungsbeispiel 3

Zwei getrennte Schüttungen: Molybdänkatalysator vor Kupferkatalysator

- 20 Es wurden Schüttungen aus je einem Kupfer- und einem Molybdänkatalysator eingesetzt, wobei von beiden Katalysatoren die gleichen Volumina zum Einsatz kamen. Am Beginn der Schüttung (Reaktoreingang) befand sich der Molybdänkatalysator; am Ende des Reaktors der Kupferkatalysator. Dem Erdgas wurden 20 Vol.-ppm H_2S , 5 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog Anwendungsbeispiel 1. In allen Versuchen brach zuerst
- 25 Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in Tabelle C wiedergegeben:

Tabelle C

Schüttung	Durchbruchzeit für THT in Stunden
Katalysator 5 + Katalysator 1	141
Katalysator 6 + Katalysator 2	121
Katalysator 5 + Katalysator 3	115
Katalysator 6 + Katalysator 3	111
Katalysator 7 + Katalysator 3	116
Katalysator 8 + Katalysator 3	100
Katalysator 8 + Katalysator 4	168

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, indem man kupfer- und molybdänhaltige Katalysatoren gemeinsam bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.